

明 細 書

発明の名称：

微粒子捕捉用ろ過膜及びその製造方法並びに多孔質膜及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、被処理水中の微粒子捕捉用のろ過膜に関し、特に、半導体製造用の超純水や溶剤又は薬剤中に含まれる微粒子数の測定等のために用いられる微粒子捕捉用のろ過膜に関する。また、本発明は、微細な連通孔を有する多孔質膜に関する。

背景技術

[0002] 現在、半導体製造工程で用いられる超純水や溶剤又は薬剤中の微粒子は、50～100nmの粒径で管理されている。しかしながら、近年、半導体デバイスの高集積化に伴い、デバイスの線幅は微細化しているため、より小さな10nm程度の粒子径で管理することが求められてきている。

[0003] 超純水中の微粒子評価方法としては、レーザー散乱などを利用したオンライン法と、超純水を微粒子捕捉膜でろ過し、膜上に捕捉した微粒子を光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡を用いて測定する直接検鏡法がある。そして、直接検鏡法の微粒子捕捉膜としては、陽極酸化膜が使用されている。ただし、陽極酸化膜は、耐水性が弱いため、陽極酸化処理後、焼成処理する必要がある（特許文献1）。

[0004] 例えば、特許文献2の図1には、異径構造を有する膜が示されており、実施例には、最小気孔寸法が20nm程度であることが記載されている。また、市販の陽極酸化膜としては、最小孔径が20nmまでの膜が市販されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-70126号公報

特許文献2：特開平2-218422号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、現在のところ、それより孔径が小さい陽極酸化膜はない。そのため、近年の更なる小粒子径の微粒子の管理の要求に対応できるような、平均孔径が20nm以下の陽極酸化膜の開発が望まれている。
- [0007] また、陽極酸化膜を用いる微粒子測定では、測定対象を通液して微粒子を捕捉することにより、測定対象中の微粒子の数を測定するが、測定対象液を通液する際に、陽極酸化膜が破損することがある。
- [0008] 従って、本発明は、陽極酸化により連通孔を形成させて得られる微粒子捕捉用ろ過膜であり、従来より平均孔径が小さく、且つ、測定対象を通液しているときに破損し難い微粒子捕捉用ろ過膜及びその製造方法を提供することにある。また、本発明は、陽極酸化により連通孔を形成させて得られる多孔質膜であり、従来より平均孔径が小さく且つ通液時に破損し難い多孔質膜及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] このような上記課題は、以下の本発明によって解決される。
- すなわち、本発明（1）は、アルミニウム材の陽極酸化により連通孔を形成させて得られる微粒子捕捉用ろ過膜であって、
- ろ過膜の一方の面に開口する連通孔が形成されている小孔径部と、
- 該小孔径部の連通孔が繋がり且つ径が該小孔径部の連通孔の径より大きい連通孔が形成されている中間孔部と、
- 該中間孔部の連通孔が繋がり、径が該中間孔部の連通孔の径より大きく、且つ、ろ過膜の他方の面に開口する連通孔が形成されている大孔径部と、
- を有し、
- 該小孔径部には、ろ過膜の一方の表面から少なくとも400nmの位置まで、平均孔径が4～20nmの連通孔が形成されており、
- ろ過膜の総膜厚が50μm以下であり、
- 該大孔径部の連通孔は、中間孔部側に大孔径部狭小部を有すること、

を特徴とする微粒子捕捉用ろ過膜を提供するものである。

[0010] また、本発明（２）は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、該アルミニウム材に大孔径部用の連通孔の前駆連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）を得る第一陽極酸化工程（Ａ）と、

該陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）をシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、リン酸水溶液、硫酸水溶液若しくはこれらの混酸水溶液又はアルカリ水溶液のいずれかの水溶液中に浸漬することにより、該前駆連通孔の径を拡大して、大孔径部用の連通孔を形成させる孔径拡大処理と、

該孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）を陽極酸化することにより、該孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）の該大孔径部用の連通孔の端部に、径が該大孔径部用の連通孔より小さい大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（２）を得る第二陽極酸化工程（Ａ）と、

該陽極酸化アルミニウム材（２）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（２）に、該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部に繋がり且つ径が該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より小さい中間孔部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（３）を得る第三陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（３）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（３）に、該中間孔部用の連通孔に繋がり且つ径が該中間孔部用の連通孔より小さい小孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（４）を得る第四陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（４）から陽極酸化された部分を剥離し、次いで、剥離した部分をエッチング処理して、陽極酸化部分を得る剥離及びエッチング工程と、

該陽極酸化部分を８００～１２００℃で焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜を得る焼成工程と、

を有し、

該第四陽極酸化工程で、平均孔径が4～20 nmの連通孔を、厚さ方向に400 nm以上形成させること、

及び該第一陽極酸化工程から該第四陽極酸化工程までで、陽極酸化により連通孔を形成させる部分の全厚みが50 μm以下であること、
を特徴とする微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法を提供するものである。

[0011] また、本発明（3）は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、該アルミニウム材に大孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（1B）を得る第一陽極酸化工程（B）と、

該陽極酸化アルミニウム材（1B）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（1B）の該大孔径部用の連通孔の端部に、径が該大孔径部用の連通孔より小さい大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（2）を得る第二陽極酸化工程（B）と、

該陽極酸化アルミニウム材（2）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（2）に、該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部に繋がり且つ径が該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より小さい中間孔部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（3）を得る第三陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（3）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（3）に、該中間孔部用の連通孔に繋がり且つ径が該中間孔部用の連通孔より小さい小孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（4）を得る第四陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（4）から陽極酸化された部分を剥離し、次いで、剥離した部分をエッチング処理して、陽極酸化部分を得る剥離及びエッチング工程と、

該陽極酸化部分を800～1200℃で焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜を得る焼成工程と、

を有し、

該第四陽極酸化工程で、平均孔径が4～20 nmの連通孔を、厚さ方向に

400 nm以上形成させること、

及び該第一陽極酸化工程から該第四陽極酸化工程までで、陽極酸化により連通孔を形成させる部分の全厚みが50 µm以下であること、
を特徴とする微粒子捕捉用過膜の製造方法を提供するものである。

[0012] また、本発明（４）は、アルミニウム材の陽極酸化により連通孔を形成させて得られる多孔質膜であって、

多孔質膜の一方の面に開口する連通孔が形成されている小孔径部と、
該小孔径部の連通孔が繋がり且つ径が該小孔径部の連通孔の径より大きい連通孔が形成されている中間孔部と、

該中間孔部の連通孔が繋がり、径が該中間孔部の連通孔の径より大きく、
且つ、多孔質膜の他方の面に開口する連通孔が形成されている大孔径部と、
を有し、

該小孔径部には、多孔質膜の一方の表面から少なくとも400 nmの位置まで、平均孔径が4～20 nmの連通孔が形成されており、

多孔質膜の総膜厚が50 µm以下であり、

該大孔径部の連通孔は、中間孔部側に大孔径部狭小部を有すること、
を特徴とする多孔質膜を提供するものである。

[0013] また、本発明（５）は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、該アルミニウム材に大孔径部用の連通孔の前駆連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）を得る第一陽極酸化工程（Ａ）と、

該陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）をシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、リン酸水溶液、硫酸水溶液若しくはこれらの混酸水溶液又はアルカリ水溶液のいずれかの水溶液中に浸漬することにより、該前駆連通孔の径を拡大して、大孔径部用の連通孔を形成させる孔径拡大処理と、

該孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）を陽極酸化することにより、該孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）の該大孔径部用の連通孔の端部に、径が該大孔径部用の連通孔より小さい大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（２）を得る第二陽極酸化工程

(A) と、

該陽極酸化アルミニウム材 (2) を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材 (2) に、該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部に繋がり且つ径が該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より小さい中間孔部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材 (3) を得る第三陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材 (3) を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材 (3) に、該中間孔部用の連通孔に繋がり且つ径が該中間孔部用の連通孔より小さい小孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材 (4) を得る第四陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材 (4) から陽極酸化された部分を剥離し、次いで、剥離した部分をエッチング処理して、陽極酸化部分を得る剥離及びエッチング工程と、

該陽極酸化部分を 800～1200℃で焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜を得る焼成工程と、

を有し、

該第四陽極酸化工程で、平均孔径が 4～20 nm の連通孔を、厚さ方向に 400 nm 以上形成させること、

及び該第一陽極酸化工程から該第四陽極酸化工程までで、陽極酸化により連通孔を形成させる部分の全厚みが 50 μm 以下であること、

を特徴とする多孔質膜の製造方法を提供するものである。

[0014] また、本発明 (6) は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、該アルミニウム材に大孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材 (1B) を得る第一陽極酸化工程 (B) と、

該陽極酸化アルミニウム材 (1B) を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材 (1B) の該大孔径部用の連通孔の端部に、径が該大孔径部用の連通孔より小さい大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材 (2) を得る第二陽極酸化工程 (B) と、

該陽極酸化アルミニウム材（２）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（２）に、該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部に繋がり且つ径が該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より小さい中間孔部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（３）を得る第三陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（３）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（３）に、該中間孔部用の連通孔に繋がり且つ径が該中間孔部用の連通孔より小さい小孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（４）を得る第四陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（４）から陽極酸化された部分を剥離し、次いで、剥離した部分をエッチング処理して、陽極酸化部分を得る剥離及びエッチング工程と、

該陽極酸化部分を８００～１２００℃で焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜を得る焼成工程と、

を有し、

該第四陽極酸化工程で、平均孔径が４～２０ｎｍの連通孔を、厚さ方向に４００ｎｍ以上形成させること、

及び該第一陽極酸化工程から該第四陽極酸化工程までで、陽極酸化により連通孔を形成させる部分の全厚みが５０μｍ以下であること、
を特徴とする多孔質膜の製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、陽極酸化により連通孔を形成させて得られる微粒子捕捉用ろ過膜であり、従来より平均孔径が小さく、且つ、測定対象を通液しているときに、破損し難い微粒子捕捉用ろ過膜及びその製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、陽極酸化により連通孔を形成させて得られる多孔質膜であり、従来より平均孔径が小さく、且つ、破損し難い多孔質膜及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図2中の符号40で示す点線で囲まれた部分の拡大図である。

[図2]本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の形態例の模式的な端面図である。

[図3]図2中の符号39で示す点線で囲まれた部分の拡大図である。

[図4]陽極酸化工程を示す概念図である。

[図5(A)]アルミニウム材が陽極酸化される様子を示す模式的な端面図である。
。

[図5(B)]アルミニウム材が陽極酸化される様子を示す模式的な端面図である。
。

[図5(C)]アルミニウム材が陽極酸化される様子を示す模式的な端面図である。
。

[図5(D)]アルミニウム材が陽極酸化される様子を示す模式的な端面図である。
。

[図5(E)]アルミニウム材が陽極酸化される様子を示す模式的な端面図である。
。

[図5(F)]アルミニウム材が陽極酸化される様子を示す模式的な端面図である。
。

[図6]本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の形態例の一方の表面近傍の模式的な端面図である。

[図7]本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の形態例の一方の表面の模式図である。

[図8]本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の形態例の一方の表面近傍の模式的な端面図である。

[図9]本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の形態例の一方の表面近傍の模式的な端面図である。

[図10]実施例1の微粒子捕捉用ろ過膜の断面のSEM画像（倍率50000倍）である。

[図11]実施例1の微粒子捕捉用ろ過膜の小孔径側の表面のSEM画像（倍率10000倍）である。

[図12]実施例1の微粒子捕捉用ろ過膜の小孔径側の表面のSEM画像（倍率

25000倍)である。

[図13]比較例1の微粒子捕捉用ろ過膜の断面のSEM画像(倍率30000倍)である。

[図14]比較例1の微粒子捕捉用ろ過膜の小孔径側の表面のSEM画像(倍率10000倍)である。

[図15]比較例1の微粒子捕捉用ろ過膜の小孔径側の表面のSEM画像(倍率50000倍)である。

[図16]比較例2の微粒子捕捉用ろ過膜の小孔径側の表面のSEM画像(倍率25000倍)である。

発明を実施するための形態

[0017] 図1～図5を参照して、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜及びその製造方法について説明する。図1は、図2中の符号40で示す点線で囲んだ部分の拡大図であり、ろ過膜の一方の表面近傍の拡大図である。図2は、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の形態例の模式図であり、ろ過膜の表面に対して垂直に切ったときの端面図である。図3は、図2中の符号39で示す点線で囲んだ部分の拡大図であり、ろ過膜の他方の表面近傍の拡大図である。図4は、陽極酸化工程を示す概念図である。図5は、アルミニウム材が陽極酸化される様子を示す模式図であり、ろ過膜の表面に対して垂直に切ったときの端面図である。

[0018] 図1～図3に示すように、微粒子捕捉用ろ過膜1は、平均孔径が4～20nmの連通孔が形成されている小孔径部2と、径が小孔径部の連通孔の径より大きい連通孔が形成されている中間孔部3と、径が中間孔部3の連通孔より大きい連通孔が形成されている大孔径部4と、を有する。大孔径部4の連通孔は、中間孔部3側に大孔径部狭小部13を有する。この大孔径部狭小部13は、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部13の近傍且つ大孔径部狭小部13より開口側の部分の連通孔に比べ、孔径が小さくなっている部分である。また、中間孔部3の連通孔は、大孔径部4の連通孔に繋がっているが、具体的には、大孔径部4の連通孔の大孔径部狭小部13に繋がっている

。小孔径部2、中間孔部3及び大孔径部4の合計の厚み、すなわち、微粒子捕捉用ろ過膜1の総膜厚は、 $50\mu\text{m}$ 以下である。なお、微粒子捕捉用ろ過膜1の小孔径部2、中間孔部3及び大孔径部4には、図1及び図3に示すように連通孔が形成されているが、図2では、作図の都合上、連通孔を記載せずに、小孔径部2、中間孔部3及び大孔径部の存在位置のみを斜線で示した。また、図2に斜線で示されている部分は、微粒子捕捉用ろ過膜1の小孔径部2、中間孔部3及び大孔径部4の一部であり、実際には、図2の斜線部分の左右いずれの方向にも、小孔径部2、中間孔部3及び大孔径部4が連続している。

[0019] 小孔径部2は、微粒子捕捉用ろ過膜1の一方の表面5側に形成されており、ろ過膜の一方の表面5に、小孔径部2の連通孔8の開口7が開口している。大孔径部4は、微粒子捕捉用ろ過膜1の他方の表面6側に形成されており、ろ過膜の一方の表面6に、大孔径部4の連通孔10の開口11が開口している。そして、大孔径部4の連通孔10は、中間孔部3側に大孔径部狭小部13を有する。つまり、大孔径部4には、中間孔部3側に大孔径部狭小部13が形成されている。中間孔部3は、小孔径部2と大孔径部4との間に形成されており、中間孔部3の連通孔9に、小孔径部2の連通孔8が繋がり、且つ、中間孔部3の連通孔9は、大孔径部4の連通孔10の中間孔部3側に形成されている大孔径部狭小部13に繋がっている。そのため、小孔径部2の連通孔8、中間孔部3の連通孔9及び大孔径部4の連通孔10は、微粒子捕捉用ろ過膜1の一方の表面5から他方の表面6までの連続した連通孔を形成している。

[0020] 中間孔部3の連通孔9には小孔径部2の複数の連通孔8が繋がっており、また、大孔径部4の連通孔10には中間孔部3の複数の連通孔9が繋がっている。

[0021] 微粒子捕捉用ろ過膜1の骨格部は、アルミニウム材を陽極酸化し、次いで、アルミニウム材から陽極酸化部分を剥離し、次いで、表面をエッチング処理し、次いで、焼成することにより得られるものなので、酸化アルミニウム

で構成されている。すなわち、小孔径部 2 の連通孔 8、中間孔部 3 の連通孔 9、大孔径部 4 の連通孔 10 及び大孔径部狭小部 13 は、酸化アルミニウムの壁 12 a、12 b、12 c、12 d により形成されている。

[0022] そして、超純水等の被処理水 21 が、微粒子捕捉用ろ過膜 1 の一方の表面 5 側からろ過膜内に供給され、ろ過膜内の連通孔を通過して、微粒子捕捉用ろ過膜 1 の他方の表面 6 側から、処理水 22 として、ろ過膜外へ排出される。このとき、超純水等の被処理水 21 内の微粒子が、微粒子捕捉用ろ過膜 1 の一方の表面 5 上に捕捉される。

[0023] このような微粒子捕捉用ろ過膜 1 の連通孔は、図 4 に示すような、陽極酸化により形成される。陽極酸化は、電解液 25 に、アルミニウム材 23 と、アルミニウム、銅、ニッケル、白金等の材質からなる対極材 24 とを浸漬し、アルミニウム材 23 から対電極材 24 に直流電流が流れるように、直流電源 26 を印加することにより行われる。

[0024] この微粒子捕捉用ろ過膜 1 の製造における陽極酸化は、アルミニウム材 23 に対して、大孔径部用の連通孔の前駆連通孔 102 を形成するための陽極酸化（図 5（A））と、孔径拡大処理（図 5（B））を行った後に、大孔径部狭小部を形成するための陽極酸化（図 5（C））と、中間孔部用の連通孔 91 を形成するための陽極酸化（図 5（D））と、小孔径部用の連通孔 81 を形成するための陽極酸化（図 5（E））の 4 段階に分けて行われる。なお、大孔径部用の連通孔 103、大孔径部狭小部 104、中間孔部用の連通孔 91 及び小孔径部用の連通孔 81 は、焼成までを経て、それぞれ、微粒子捕捉用ろ過膜 1 の大孔径部 4 の連通孔 10、大孔径部狭小部 13、中間孔部 3 の連通孔 9 及び小孔径部 2 の連通孔 8 となる連通孔である。

[0025] まず、図 5（A）に示す大孔径部用の連通孔の前駆連通孔 102 を形成するための陽極酸化では、陽極酸化により、アルミニウム材 23 の表面から、大孔径部用の連通孔の前駆連通孔 102 を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（1A）29 を得る。次いで、図 5（B）に示すように、前駆連通孔 102 が形成されているアルミニウム材をシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、

リン酸水溶液、硫酸水溶液若しくはこれらの混酸水溶液又はアルカリ水溶液のいずれかの水溶液中に浸漬することにより、前駆連通孔 102 の径を拡大して、大孔径用の連通孔 103 を形成させる。次いで、図 5 (C) に示す大孔径部狭小部 104 を形成するための陽極酸化では、陽極酸化により、孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材 (1A) 30 に形成された大孔径用の連通孔 103 の端部から大孔径部狭小部 104 を形成させて、陽極酸化アルミニウム材 (2) 31 を得る。次いで、図 5 (D) に示す中間孔部用の連通孔 91 を形成するための陽極酸化では、陽極酸化により、陽極酸化アルミニウム材 (2) 31 に形成された大孔径部狭小部 104 の端部から中間孔部用の連通孔 91 を形成させて、陽極酸化アルミニウム材 (3) 32 を得る。次いで、図 5 (E) に示す小孔径部用の連通孔 81 を形成するための陽極酸化では、陽極酸化により、陽極酸化アルミニウム材 (3) 32 に形成された連通孔 91 の端部から小孔径部用の連通孔 81 を形成させて、陽極酸化アルミニウム材 (4) 33 を得る。なお、前駆連通孔 102 と、大孔径部狭小部 104 と、連通孔 91 と、連通孔 81 の作り分けは、後述するように、印加する電圧、通電する電流、印加時間、電解液の種類等の陽極酸化の条件を適宜選択することにより行われる。そして、図 5 中、符号 401 で示す部分、符号 301 で示す部分及び符号 201 で示す部分は、焼成までを経て、それぞれ、微粒子捕捉用ろ過膜 1 の大孔径部 4、中間孔部 3 及び小孔径部 2 となる部分であり、それぞれ、微粒子捕捉用ろ過膜 1 の大孔径部 4 に対応する部分、中間孔部 3 に対応する部分及び小孔径部 2 に対応する部分である。

[0026] 上記のような 4 段階の陽極酸化を行った後、得られる陽極酸化アルミニウム材 (4) 33 のアルミニウム材部分 35 から陽極酸化部分 34 を剥離させ、次いで、得られる陽極酸化部分 34 の表面をエッチング処理して、図 5 (F) に示す陽極酸化部分 34 を得る。

[0027] 次いで、エッチング処理を行い得られた陽極酸化部分 34 を、800～1200℃で焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜 1 を得る。

[0028] このように、微粒子捕捉用ろ過膜 1 は、アルミニウム材の陽極酸化により

連通孔を形成させて得られる微粒子捕捉用ろ過膜である。

- [0029] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜は、アルミニウム材の陽極酸化により連通孔を形成させて得られる微粒子捕捉用ろ過膜であって、
- ろ過膜の一方の面に開口する連通孔が形成されている小孔径部と、
- 該小孔径部の連通孔が繋がり且つ径が該小孔径部の連通孔の径より大きい連通孔が形成されている中間孔部と、
- 該中間孔部の連通孔が繋がり、径が該中間孔部の連通孔の径より大きく、且つ、ろ過膜の他方の面に開口する連通孔が形成されている大孔径部と、
- を有し、
- 該小孔径部には、ろ過膜の一方の表面から少なくとも400nmの位置まで、平均孔径が4～20nmの連通孔が形成されており、
- ろ過膜の総膜厚が50μm以下であり、
- 該大孔径部の連通孔は、中間孔部側に大孔径部狭小部を有すること、
- を特徴とする微粒子捕捉用ろ過膜である。

- [0030] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜に係るアルミニウム材は、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜を製造するための原材料であり、陽極酸化される材料である。本発明の微粒子捕捉用ろ過膜に係るアルミニウム材は、アルミニウムを主とする材料であり、特に制限されないが、アルミニウム中に含まれる不純物が多いと、製造時に欠陥が生じ易くなるため、アルミニウム材の純度は、98.5質量%以上が好ましく、99.0質量%以上が特に好ましい。

- [0031] そして、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜は、アルミニウム材の陽極酸化により連通孔を形成させて得られる微粒子捕捉用ろ過膜であり、更に詳細には、アルミニウム材を陽極酸化して連通孔を形成させ、次いで、アルミニウム材から陽極酸化部分を剥離し、次いで、陽極酸化部分を表面エッチング処理し、次いで、陽極酸化部分を焼成して得られる微粒子捕捉用ろ過膜である。本発明の微粒子捕捉用ろ過膜では、小孔径部の連通孔、中間孔部の連通孔、大孔径部狭小部及び大孔径部の連通孔は、先ず、印加する電圧、通電する電流、印加時間、電解液の種類等の陽極酸化の条件を選択した陽極酸化によりア

ルミニウム材に、順に、大孔径部用の連通孔と、大孔径部狭小部と、中間孔部用の連通孔と、小孔径部用の連通孔とを形成させ、次いで、陽極酸化部分の剥離、陽極酸化部分のエッチング処理及び焼成を行うことにより得られる。

[0032] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜は、平均孔径が4～20nmである連通孔が形成されている小孔径部と、小孔径部の連通孔が繋がり且つ径が小孔径部の連通孔の径より大きい連通孔が形成されている中間孔部と、中間孔部の連通孔が繋がり且つ径が中間孔部の連通孔の径より大きい連通孔が形成されている大孔径部と、を有する。そして、大孔径部の連通孔は、中間孔部側に大孔径部狭小部を有する。この大孔径部狭小部とは、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分の連通孔に比べ、孔径が小さい部分である。つまり、中間孔部の連通孔は、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部に繋がっている。小孔径部の連通孔、中間孔部の連通孔、大孔径部狭小部及び大孔径部の連通孔は、微粒子捕捉用ろ過膜の一方及び他方の表面に対して略垂直方向に、つまり、ろ過膜の厚み方向に延びている。

[0033] 小孔径部は本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の一方の表面側に形成され、小孔径部の連通孔は本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の一方の表面に開口する。また、大孔径部は本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の他方の表面側に形成され、大孔径部の連通孔は本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の他方の表面に開口し、中間孔部側に大孔径部狭小部を有する。また、中間孔部は小孔径部と大孔径部との間に形成され、中間孔部の連通孔には小孔径部の連通孔が繋がり且つ中間孔部の連通孔は大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部に繋がっている。そのため、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の一方の表面から他方の表面まで、小孔径部の連通孔、中間孔部の連通孔、大孔径部狭小部、大孔径部の連通孔の順に、被処理水が通過することができる連続孔が形成されている。

[0034] 中間孔部の連通孔には、小孔径部の1つの連通孔のみが繋がっていても、小孔径部の複数の連通孔が繋がっていてもよい。また、大孔径部の連通孔の

大孔径部狭小部には、中間孔部の1つの連通孔のみが繋がっていても、中間孔部の複数の連通孔が繋がっていてもよい。そして、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜では、中間孔部の連通孔に小孔径部の複数の連通孔が繋がり、且つ、大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部に中間孔部の複数の連通孔が繋がっていること、言い換えると、大孔径部の1つの連通孔の端部（詳細には、大孔径部狭小部）から、中間孔部の連通孔の複数の伸び、且つ、中間孔部の1つの連通孔の端部から、小孔径部の連通孔の複数の伸びる構造であることが、微粒子捕捉用ろ過膜の一方の表面に小孔径部の連通孔を密に設けることができ、被処理水が通水し易くなる。

[0035] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜に係る小孔径部には、平均孔径が4～20 nm、好ましくは8～20 nm、特に好ましくは9～15 nm、より好ましくは9～12 nmの連通孔が、ろ過膜の一方の表面から少なくとも400 nmの位置まで形成されている。つまり、小孔径部では、平均孔径が4～20 nm、好ましくは8～20 nm、特に好ましくは9～15 nm、より好ましくは9～12 nmの孔が、少なくともろ過膜の一方の表面から少なくとも400 nmの位置まで連続している。言い換えると、平均孔径が4～20 nm、好ましくは8～20 nm、特に好ましくは9～15 nm、より好ましくは9～12 nmの孔が連続している小孔径部の厚みは、400 nm以上である。小孔径部の連通孔の平均孔径が上記範囲にあることにより、直接検鏡法に用いられる微粒子捕捉用ろ過膜として、優れた性能を発揮する。また、小孔径部の厚みが400 nm以上であることにより、陽極酸化、剥離及びエッチングにより得られる陽極酸化部分の小孔径部の連通孔の破損が少なくなる。また、小孔径部には、平均孔径が4～20 nm、好ましくは8～20 nm、特に好ましくは9～15 nm、より好ましくは9～12 nmの連通孔が、ろ過膜の一方の表面から1000 nmの位置を超えて形成されていないことが、つまり、小孔径部の厚みが1000 nm以下であることが、被処理水の通液時に、圧力損失による透過流量が低くなり過ぎない点で好ましい。小孔径部の厚みは、好ましくは400～1000 nm、特に好ましくは400～700 nmである。

0 nmである。

[0036] 小孔径部全体の連通孔の平均孔径は、4～20 nm、好ましくは8～20 nm、特に好ましくは9～15 nm、より好ましくは9～12 nmである。小孔径部全体の連通孔の平均孔径が上記範囲にあることにより、直接検鏡法に用いられる微粒子捕捉用ろ過膜として、優れた性能を発揮する。

[0037] 本発明において、例えば、ろ過膜の一方の表面から少なくとも400 nmの位置まで、平均孔径が4～20 nmの連通孔が形成されていることの確認は、微粒子捕捉用ろ過膜を厚み方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察し、得られるSEM画像に基づいて行われる。具体的な確認方法について、図6を参照して説明する。また、本発明において、小孔径部全体の連通孔の平均孔径は、以下のようにして求められる。図6は、微粒子捕捉用ろ過膜の表面近傍の断面の模式的なSEM画像40である。まず、SEM画像40に、小孔径部2の部分のろ過膜の表面の位置に、ろ過膜の一方の表面に平行に直線41aを引き、次いで、直線41aのうち、各連通孔8と重なっている部分それぞれについて、それぞれ長さを測定し、それらの長さを平均し、平均値を算出して、小孔径部2のろ過膜の表面の位置の連通孔の平均孔径を求める。次いで、小孔径部2の部分の中間孔部3の連通孔9に繋がっている位置近傍に、ろ過膜の一方の表面に平行に直線41bを引き、次いで、直線41bのうち、各連通孔8と重なっている部分それぞれについて、それぞれ長さを測定し、それらの長さを平均し、平均値を算出して、中間孔部3の連通孔9に繋がっている位置近傍の連通孔の平均孔径を求める。次いで、ろ過膜の表面と中間孔部3の連通孔9に繋がっている位置近傍との中間の位置近傍に、ろ過膜の一方の表面に平行に直線41cを引き、次いで、直線41cのうち、各連通孔8と重なっている部分それぞれについて、それぞれ長さを測定し、それらの長さを平均し、平均値を算出して、小孔径部2のろ過膜の表面と中間孔部3の連通孔に繋がっている位置近傍との中間位置近傍の連通孔の平均孔径を求める。そして、小孔径部2のろ過膜の表面の位置の連通孔の平均孔径と、小孔径部2の中間孔部3の連通孔9に繋がっている位置近傍の

連通孔の平均孔径と、小孔径部2のろ過膜の表面と中間孔部3の連通孔9に繋がっている位置近傍との中間位置近傍の連通孔の平均孔径のいずれもが、 $4 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲にあれば、ろ過膜の一方の表面から中間孔部3の連通孔9に繋がっている位置近傍の位置まで、平均孔径が $4 \sim 20 \text{ nm}$ の連通孔が形成されていると判断される。そして、直線41aから直線41bまでの距離が 400 nm 以上あれば、ろ過膜の一方の表面から少なくとも 400 nm の位置まで、平均孔径が $4 \sim 20 \text{ nm}$ の連通孔が形成されていると判断される。また、直線41aと直線41bとで区切られている部分に存在している連通孔8の面積の合計（合計面積A）、直線41aと直線41bとで区切られている部分に存在している連通孔8の数（連通孔数B）、及び直線41aと直線41bの距離（距離C）を測定する。そして、「小孔径部全体の連通孔の平均孔径＝ $(A / (B \times C))$ 」の式にて計算される値が、小孔径部全体の連通孔の平均孔径である。

[0038] 小孔径部の連通孔の孔径分布における相対標準偏差は、好ましくは40%以下、特に好ましくは35%以下である。小孔径部の連通孔の孔径分布における相対標準偏差が上記範囲にあることにより、目的とする粒子径の微粒子を的確に捕捉し易くなる点で好ましい。

[0039] なお、本発明において、小孔径部の連通孔の孔径分布における相対標準偏差は、以下のように、微粒子捕捉用ろ過膜を厚み方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察し、得られるSEM画像に基づいて求められる。具体的な方法について、図6を参照して説明する。まず、図6に示すSEM画像40に、ろ過膜の一方の表面に平行に、小孔径部2の部分のろ過膜の表面の位置に直線41aを、中間孔部3の連通孔9に繋がっている位置近傍に直線41bを、ろ過膜の表面と中間孔部3の連通孔9に繋がっている位置近傍との中間位置近傍に直線41cを引き、次いで、直線41a、41b及び41cのうち、各連通孔8と重なっている部分それぞれについて、それぞれ長さを測定する。次いで、それらの測定値の平均値と標準偏差から、相対標準偏差を算出する。

- [0040] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の一方の表面における小孔径部の連通孔の開口率は、好ましくは10～50%、特に好ましくは15～50%である。微粒子捕捉用ろ過膜の一方の表面における小孔径部の連通孔の開口率が上記範囲にあることにより、より多くの透過水量が得られ、また、耐圧性が維持されることから破損が少なくなる点で好ましい。
- [0041] 本発明において、微粒子捕捉用ろ過膜の一方の表面における小孔径部の連通孔の開口率は、以下のように、微粒子捕捉用ろ過膜の小孔径部の連通孔が開口している側の表面を走査型電子顕微鏡で観察し、得られるSEM画像に基づいて求められる。まず、図7に示すSEM画像中の小孔径部の連通孔の開口7の総面積を測定する。次いで、測定視野の面積に対する開口7の総面積の割合を計算し、その値を微粒子捕捉用ろ過膜の一方の表面における小孔径部の連通孔の開口率とする。なお、図7は、微粒子捕捉用ろ過膜の一方の表面のSEM画像の模式図である。
- [0042] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜では、走査型電子顕微鏡観察による断面のSEM画像における小孔径部中の連通孔の存在割合（面積割合＝（（連通孔の面積／小孔径部の面積）×100）は、好ましくは10～60%、特に好ましくは20～50%である。微粒子捕捉用ろ過膜の断面のSEM画像における小孔径部中の連通孔の存在割合が上記範囲にあることにより、透過水量が多くなる点で好ましい。
- [0043] 本発明において、微粒子捕捉用ろ過膜の断面のSEM画像における小孔径部中の連通孔の存在割合（面積割合）は、以下のようにして求められる。まず、図8に示すSEM画像40に、ろ過膜の一方の表面の位置に、ろ過膜の一方の表面と平行に直線41dを、中間孔部3の連通孔に繋がっている位置近傍に直線41eを引き、直線41dと直線41eに挟まれている部分の小孔径部2の面積、すなわち、長方形42a、42b、42c、42dの面積を測定する。次いで、長方形42a、42b、42c、42d内に存在している小孔径部2の連通孔8の総面積を求める。次いで、長方形42a、42b、42c、42dの面積に対する長方形42a、42b、42c、42d

内に存在している小孔径部2の連通孔8の総面積の割合を計算し、その値を微粒子捕捉用ろ過膜の断面のSEM画像における小孔径部中の連通孔の存在割合（面積割合）とする。なお、図8は、図6と同じ微粒子捕捉用ろ過膜の表面近傍の断面の模式的なSEM画像40である。

[0044] 小孔径部の連通孔は、厚み方向に平行な面で切ったときの断面で見た時に、連通孔の形成方向が、厚み方向に揃っている。

[0045] 中間孔部には、小孔径部の連通孔が繋がっている位置近傍から大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部に繋がる位置近傍まで、同程度の孔径の連通孔が形成されていても、あるいは、小孔径部の連通孔が繋がっている位置近傍から大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部に繋がる位置近傍になるに従って、孔径が大きくなる連通孔が形成されていてもよい。そして、中間孔部の連通孔の孔径は、好ましくは10～100nm、特に好ましくは20～100nmである。中間孔部の連通孔の孔径は、小孔径部の連通孔の孔径より大きく且つ大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の孔径よりも小さい。また、中間孔部の厚みは、好ましくは50～1000nm、特に好ましくは50～800nmである。

[0046] 本発明において、例えば、中間孔部の孔径が10～100nmであることの確認は、以下に示すように、微粒子捕捉用ろ過膜を厚み方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察し、得られるSEM画像に基づいて行われる。具体的な確認方法について、図9を参照して説明する。まず、図9中のSEM画像40に、ろ過膜の一方の表面に平行に、中間孔部3の部分の小孔径部2の連通孔8が繋がっている位置近傍に直線43aを、中間後部3の部分の大孔径部4の連通孔10の大孔径部狭小部13に繋がっている位置近傍に直線43bを、小孔径部2の連通孔8が繋がっている位置近傍と大孔径部4の連通孔10の大孔径部狭小部13に繋がっている位置近傍との中間位置近傍に直線43cを引き、次いで、直線43a、43b及び43cのうち、各連通孔9と重なっている部分それぞれについて、それぞれ長さを測定する。そして、それらの長さのいずれもが、10～100nmの範囲にあれば、中間孔

部の孔径が10～100nmであると判断される。なお、図9は、図6と同じ微粒子捕捉用ろ過膜の表面近傍の断面の模式的なSEM画像40である。

[0047] 大孔径部には、中間孔部側に、大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部が形成されており、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の位置近傍からろ過膜の他方の表面まで、同程度の孔径の連通孔が形成されていても、あるいは、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の位置近傍からろ過膜の他方の表面になるに従って、孔径が大きくなる連通孔が形成されていてもよい。大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の孔径は、大孔径部の連通孔のうちの大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分の孔径に比べ小さい。そして、大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の孔径は、好ましくは20～200nm、特に好ましくは30～200nmである。また、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の孔径は、好ましくは30～300nm、特に好ましくは50～300nmである。そして、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の孔径が、上記範囲にあることにより、通液時の圧力損失が小さくなる。

[0048] 本発明において、例えば、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の孔径が30～300nmであることの確認は、以下に示すように、微粒子捕捉用ろ過膜を厚み方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察し、得られるSEM画像に基づいて行われる。まず、大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の形成位置からろ過膜の他方の表面の位置までが測定視野の収まっているSEM画像を得る。次いで、そのSEM画像中に、ろ過膜の他方の表面に平行に、ろ過膜の他方の表面の位置に直線Xを、大孔径部4の部分の大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分の位置近傍に直線Yを、ろ過膜の他方の表面と大孔径部4の部分の大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分の位置近傍との中間位置近傍に直線Zを引き、次いで、直線X

、Y及びZのうち、大孔径部の各連通孔と重なっている部分それぞれについて、それぞれ長さを測定する。そして、それらの長さのいずれもが、30～300nmの範囲にあれば、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口の連通孔の孔径が30～300nmであると判断される。

[0049] また、本発明において、例えば、大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の孔径が20～200nmであることの確認は、以下に示すように、微粒子捕捉用ろ過膜を厚み方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察し、得られるSEM画像に基づいて行われる。まず、大孔径部狭小部の中間孔部側の端からそれとは反対側の端までが測定視野の収まっているSEM画像を得る。次いで、そのSEM画像中に、ろ過膜の一方の表面に平行に、大孔径部狭小部の中間孔部側の端の位置近傍に直線Xを、大孔径部狭小部の中間孔部側の端とは反対側の端の位置近傍に直線Yを、大孔径部狭小部の中間孔部側の端とは反対側の端との中間位置近傍に直線Zを引き、次いで、直線X、Y及びZのうち、大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部と重なっている部分それぞれについて、それぞれ長さを測定する。そして、それらの長さのいずれもが、20～200nmの範囲にあれば、大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の孔径が20～200nmであると判断される。

[0050] 大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の平均孔径は、好ましくは50～300nm、特に好ましくは80～300nmである。大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の平均孔径は、好ましくは20～200nm、特に好ましくは30～200nmである。

[0051] 本発明において、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の平均孔径は、以下に示すように、微粒子捕捉用ろ過膜を厚み方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察し、得られるSEM画像に基づいて行われる。なお、以下に示す大

孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の平均孔径の求め方は、測定対象が異なるが、上述した小孔径部全体の連通孔の平均孔径の求め方と同様である。先ず、大孔径部狭小部の形成位置からろ過膜の他方の表面の位置までが測定視野の収まっているSEM画像を得る。次いで、そのSEM画像中に、ろ過膜の他方の表面に平行に、ろ過膜の他方の表面の位置に直線Xを、大孔径部4の部分の大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分の位置近傍に直線Yを引く。次いで、直線Xと直線Yとで区切られている部分に存在している連通孔の面積の合計（合計面積A）、直線Xと直線Yとで区切られている部分に存在している連通孔の数（連通孔数B）、及び直線Xと直線Yの距離（距離C）を測定する。そして、「大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の平均孔径＝（ $A / (B \times C)$ ）」の式にて計算される値が、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の平均孔径である。

[0052] 本発明において、大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の平均孔径は、以下に示すように、微粒子捕捉用ろ過膜を厚み方向に切った断面を走査型電子顕微鏡で観察し、得られるSEM画像に基づいて行われる。なお、以下に示す大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の平均孔径の求め方は、測定対象が異なるが、上述した小孔径部全体の連通孔の平均孔径の求め方と同様である。先ず、大孔径部狭小部の中間孔部側の端からそれとは反対側の端までが測定視野の収まっているSEM画像を得る。次いで、そのSEM画像中に、ろ過膜の一方の表面に平行に、大孔径部狭小部の中間孔部側の端の位置近傍に直線Xを、大孔径部狭小部の中間孔部側の端とは反対側の端の位置近傍に直線Yを引く。次いで、直線Xと直線Yとで区切られている部分に存在している連通孔の面積の合計（合計面積A）、直線Xと直線Yとで区切られている部分に存在している連通孔の数（連通孔数B）、及び直線Xと直線Yの距離（距離C）を測定する。そして、「大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の平均孔

径 = $(A / (B \times C))$ 」の式にて計算される値が、大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部の平均孔径である。

[0053] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜において、小孔径部全体の連通孔の平均孔径に対する大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の平均孔径の比（大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の平均孔径／小孔径部全体の連通孔の平均孔径）は、好ましくは3～100、特に好ましくは4～50、さらに好ましくは4～20である。小孔径部全体の連通孔の平均孔径に対する大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の平均孔径の比が上記範囲にあることにより、応力に強く破損し難くなる点で好ましい。

[0054] 大孔径部の厚みは、好ましくは10～40 μm 、特に好ましくは20～40 μm である。

[0055] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の総膜厚は、50 μm 以下、好ましくは20～50 μm 、特に好ましくは20～45 μm である。微粒子捕捉用ろ過膜の総膜厚が上記範囲にあることにより、陽極酸化、剥離及びエッチング処理により得られる陽極酸化部分を焼成するときに、陽極酸化部分の破損が少なくなる。

[0056] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜は、アルミニウム材の陽極酸化により連通孔を形成させて得られる微粒子捕捉用ろ過膜であり、更に詳細には、アルミニウム材を陽極酸化して連通孔を形成させ、次いで、アルミニウム材から陽極酸化部分を剥離し、次いで、陽極酸化部分を表面エッチング処理し、次いで、陽極酸化部分を焼成して得られる微粒子捕捉用ろ過膜であるので、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の骨格部、言い換えると、小孔径部の連通孔、中間孔部の連通孔及び大孔径部の連通孔の壁は、酸化アルミニウムで形成されている。

[0057] また、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜中の中間孔部の連通孔及び大孔径部の

連通孔を、ランダムに抽出して、それらの孔径を比べると、中間孔部の連通孔には、大孔径部の連通孔よりも孔径が大きい部分があるものが存在する。

また、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔及び大孔径部狭小部を、ランダムに抽出して、それらの孔径を比べると、大孔径部狭小部には、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔よりも孔径が大きい部分があるものが存在する。一方、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜中の一方の表面側から他方の表面側までの連続流路を形成している一連の大孔径部の連通孔のうちの大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔と、大孔径部狭小部と中間孔部の連通孔と小孔径部の連通孔で、それらの孔径を比べると、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜は、アルミニウム材の陽極酸化により連通孔を形成させて得られる微粒子捕捉用ろ過膜であるので、1つの大孔径部では、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔の孔径より、大孔径部狭小部の孔径が小さく、その大孔径部狭小部には、それより孔径が小さい中間孔部の連通孔が繋がっており、その中間孔部の連通孔には、それよりも孔径が小さい小孔径部の連通孔が繋がっている。

[0058] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜は、半導体製造に用いられる超純水、溶剤、薬液等の直接検鏡法による微粒子評価のための微粒子捕捉膜として、好適に用いられる。また、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜は、気体やエアロゾル、その他の流体中の微粒子の捕捉や、タンパク質、DNAの分離や捕捉にも用いられる。

[0059] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜は、以下の本発明の微粒子測定用ろ過膜の製造方法により、好適に製造される。

[0060] 本発明の第一の形態の微粒子測定用ろ過膜の製造方法は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、該アルミニウム材に大孔径部用の連通孔の前駆連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（1A）を得る第一陽極酸化

工程（A）と、

該陽極酸化アルミニウム材（1 A）をシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、リン酸水溶液、硫酸水溶液若しくはこれらの混酸水溶液又はアルカリ水溶液のいずれかの水溶液中に浸漬することにより、該前駆連通孔の径を拡大して、大孔径部用の連通孔を形成させる孔径拡大処理と、

該孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（1 A）を陽極酸化することにより、該孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（1 A）の該大孔径部用の連通孔の端部に、径が該大孔径部用の連通孔より小さい大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（2）を得る第二陽極酸化工程（A）と、

該陽極酸化アルミニウム材（2）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（2）に、該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部に繋がり且つ径が該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より小さい中間孔部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（3）を得る第三陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（3）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（3）に、該中間孔部用の連通孔に繋がり且つ径が該中間孔部用の連通孔より小さい小孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（4）を得る第四陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（4）から陽極酸化された部分を剥離し、次いで、剥離した部分をエッチング処理して、陽極酸化部分を得る剥離及びエッチング工程と、

該陽極酸化部分を800～1200℃で焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜を得る焼成工程と、

を有し、

該第四陽極酸化工程で、平均孔径が4～20 nmの連通孔を、厚さ方向に400 nm以上形成させること、

及び該第一陽極酸化工程から該第四陽極酸化工程までで、陽極酸化により

連通孔を形成させる部分の全厚みが $50\mu\text{m}$ 以下であること、
を特徴とする微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法である。

[0061] また、本発明の第二の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、該アルミニウム材に大孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（１Ｂ）を得る第一陽極酸化工程（Ｂ）と、

該陽極酸化アルミニウム材（１Ｂ）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（１Ｂ）の該大孔径部用の連通孔の端部に、径が該大孔径部用の連通孔より小さい大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（２）を得る第二陽極酸化工程（Ｂ）と、

該陽極酸化アルミニウム材（２）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（２）に、該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部に繋がり且つ径が該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より小さい中間孔部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（３）を得る第三陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（３）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（３）に、該中間孔部用の連通孔に繋がり且つ径が該中間孔部用の連通孔より小さい小孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（４）を得る第四陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（４）から陽極酸化された部分を剥離し、次いで、剥離した部分をエッチング処理して、陽極酸化部分を得る剥離及びエッチング工程と、

該陽極酸化部分を $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜を得る焼成工程と、

を有し、

該第四陽極酸化工程で、平均孔径が $4\sim 20\text{nm}$ の連通孔を、厚さ方向に 400nm 以上形成させること、

及び該第一陽極酸化工程から該第四陽極酸化工程までで、陽極酸化により

連通孔を形成させる部分の全厚みが $50\mu\text{m}$ 以下であること、
を特徴とする微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法である。

[0062] つまり、本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る第三陽極酸化工程、第四陽極酸化工程、剥離及びエッチング工程及び焼成工程と、本発明の第二の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る第三陽極酸化工程、第四陽極酸化工程、剥離及びエッチング工程及び焼成工程は、同様である。

[0063] 本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る第一陽極酸化工程（A）は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、アルミニウム材に大孔径部用の連通孔の前駆連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（1A）を得る工程である。

[0064] 第一陽極酸化工程（A）に係るアルミニウム材は、第一陽極酸化工程（A）で陽極酸化の対象となる材料であり、アルミニウムを主とする材料であり、特に制限されないが、アルミニウム中に含まれる不純物が多いと、製造時に欠陥が生じ易くなるため、アルミニウム材の純度は、98.5質量%以上が好ましく、99.0質量%以上が特に好ましい。

[0065] また、第一陽極酸化工程（A）において、陽極酸化されるアルミニウム材は、表面が予め脱脂処理及び平滑化処理がされていることが好ましい。脱脂処理を行う方法は、アルミニウム材の表面に存在する有機物や油脂を除去することができる方法であれば、特に制限されず、例えば、アルミニウム材を、アセトン、エタノール、メタノール、IPA（イソプロピルアルコール）等の有機溶剤に浸漬し、超音波を照射する方法、加熱（アニール処理）する方法等が挙げられる。平滑化処理を行う方法としては、アルミニウム材の表面を平滑にすることができる方法であれば、特に制限されず、例えば、電解研磨、化学研磨、機械研磨等が挙げられる。電解研磨の電解液としては、例えば、リン酸や過塩素酸含有エタノールなどが挙げられる。また、化学研磨としては、リン酸と硝酸の混酸を用いる方法やリン酸と硫酸の混酸を用いる方法などが挙げられる。

- [0066] 第一陽極酸化工程（A）において、アルミニウム材を陽極酸化するときの陽極酸化条件は、得ようとする微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部の連通孔に応じて、適宜選択され、目的とする微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部用の連通孔の前駆連通孔が形成されるように、印加する電圧、通電する電流、印加時間、電解液の種類等が適宜選択される。第一陽極酸化工程（A）における陽極酸化条件としては、例えば、0.5～30質量%濃度のシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、又はそれらの混酸水溶液等の電解液中、50～200Vの条件が挙げられる。このとき、一定電圧で行う方式であっても、一定電流で行う方式であっても、電圧及び電流の両方を変化させる方式であってもよい。
- [0067] 第一陽極酸化工程（A）において、陽極酸化によりアルミニウム材に形成させる大孔径部用の連通孔の前駆連通孔としては、大孔径部用の連通孔の前駆連通孔の孔径が、好ましくは20～200nm、特に好ましくは30～200nmであり、前駆連通孔の平均孔径が、好ましくは20～200nm、特に好ましくは30～200nmであり、前駆連通孔が形成される部分の厚みが、好ましくは10～40μm、特に好ましくは20～40μmである。
- [0068] そして、第一陽極酸化工程（A）を行うことにより、アルミニウム材の表面から厚み方向に連通孔が形成されて、アルミニウム材に、アルミニウム材の表面から厚み方向に延びる大孔径部用の連通孔の前駆連通孔が形成され、陽極酸化アルミニウム材（1A）が得られる。
- [0069] 本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る孔径拡大処理は、陽極酸化アルミニウム材（1A）をシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、リン酸水溶液、硫酸水溶液若しくはこれらの混酸水溶液又は水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液中に浸漬することにより、前駆連通孔の径を拡大して、大孔径部用の連通孔を形成させる処理である。そして、孔径拡大処理に用いる水溶液としては、第一陽極酸化工程（A）で使用した電解液と同じ水溶液又は同種の酸の水溶液が好ましい。なお、大孔径部用の連通孔とは、焼成工程までを経て得られる微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部の連通孔になる連

通孔のことである。また、第一陽極酸化工程（A）で使用した電解液と同じ水溶液とは、酸の種類も濃度も同じ水溶液を指し、また、第一陽極酸化工程（A）で使用した電解液と同種の酸の水溶液とは、酸の種類は同じだが濃度は異なる水溶液を指す。

- [0070] 孔径拡大処理において、陽極酸化アルミニウム材（1 A）の処理条件は、得ようとする微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部の連通孔に応じて、適宜選択され、目的とする大孔径部用の連通孔が形成されるように、水溶液の濃度、浸漬温度、浸漬時間等が適宜選択される。孔径拡大処理における処理条件としては、例えば、0.5～30質量％濃度のシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、又はそれらの混酸水溶液等の水溶液、水酸化ナトリウム水溶液中、10～80℃、30分～8時間の条件が挙げられる。
- [0071] 孔径拡大処理において、水溶液に浸漬することにより、陽極酸化アルミニウム材（1 A）中の大孔径部用の連通孔の前駆連通孔を拡大して形成させる大孔径部用の連通孔としては、大孔径部用の連通孔の孔径が、好ましくは30～300 nm、特に好ましくは50～300 nmであり、大孔径部用の連通孔の平均孔径が、好ましくは50～300 nm、特に好ましくは80～300 nmであり、大孔径部に対応する部分の厚みが、好ましくは10～40 μm、特に好ましくは20～40 μmである。
- [0072] そして、孔径拡大処理を行うことにより、大孔径部用の連通孔の前駆連通孔の孔径が拡大されて、アルミニウム材の表面から厚み方向に延びる大孔径部用の連通孔が形成され、孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（1 A）が得られる。
- [0073] 本発明の第一の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る第二陽極酸化工程（A）は、孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（1 A）を陽極酸化することにより、孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（1 A）の大孔径部用の連通孔の端部に、大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（2）を得る工程である。
- [0074] 第二陽極酸化工程（A）において、アルミニウム材を陽極酸化するときの

陽極酸化条件は、得ようとする微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部の連通孔の大孔径部狭小部に応じて、適宜選択され、目的とする微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部が形成されるように、印加する電圧、通電する電流、印加時間、電解液の種類等が適宜選択される。第二陽極酸化工程（A）における陽極酸化条件としては、例えば、0.5～30質量％濃度のシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、又はそれらの混酸水溶液等の電解液中、50～200Vの条件が挙げられる。このとき、一定電圧で行う方式であっても、一定電流で行う方式であっても、電圧及び電流の両方を変化させる方式であってもよい。

[0075] 第二陽極酸化工程（A）において、陽極酸化によりアルミニウム材に形成させる大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部としては、大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部の孔径が、好ましくは20～200nm、特に好ましくは30～200nmであり、大孔径部狭小部の平均孔径が、好ましくは20～200nm、特に好ましくは30～200nmであり、大孔径部狭小部が形成される部分の厚みが、好ましくは500nm～20μm、特に好ましくは500nm～10μmである。

[0076] そして、第二陽極酸化工程（A）を行うことにより、大孔径部用の連通孔の端から厚み方向に、大孔径部狭小部が形成され、陽極酸化アルミニウム材（2）が得られる。

[0077] 本発明の第二の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る第一陽極酸化工程（B）は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、アルミニウム材に大孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（1B）を得る工程である。なお、大孔径部用の連通孔とは、焼成工程までを経て得られる微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部の連通孔になる連通孔のことである。

[0078] 第一陽極酸化工程（B）に係るアルミニウム材は、第一陽極酸化工程（B）で陽極酸化の対象となる材料であり、第一陽極酸化工程（A）に係るアルミニウム材と同様である。

[0079] また、第一陽極酸化工程（B）において、陽極酸化されるアルミニウム材

は、表面が予め脱脂処理及び平滑化処理がされていることが好ましい。第一陽極酸化工程（B）に係る脱脂処理及び平滑化処理は、第一陽極酸化工程（A）に係る脱脂処理及び平滑化処理と同様である。

[0080] 第一陽極酸化工程（B）において、アルミニウム材を陽極酸化するときの陽極酸化条件は、得ようとする微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部の連通孔に応じて、適宜選択され、目的とする微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部の連通孔が形成されるように、印加する電圧、通電する電流、印加時間、電解液の種類等が適宜選択される。第一陽極酸化工程（B）における陽極酸化条件としては、例えば、0.5～30質量％濃度のシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、又はそれらの混酸水溶液等の電解液中、50～200Vの条件が挙げられる。このとき、一定電圧で行う方式であっても、一定電流で行う方式であっても、電圧及び電流の両方を変化させる方式であってもよい。

[0081] 第一陽極酸化工程（B）において、陽極酸化によりアルミニウム材に形成させる大孔径部用の連通孔としては、大孔径部用の連通孔の孔径が、好ましくは30～300nm、特に好ましくは50～300nmであり、大孔径部用の連通孔の平均孔径が、好ましくは50～300nm、特に好ましくは80～300nmであり、大孔径部用の連通孔の部分の厚みが、好ましくは10～40μm、特に好ましくは20～40μmである。

[0082] そして、第一陽極酸化工程（B）を行うことにより、アルミニウム材の表面から厚み方向に連通孔が形成されて、アルミニウム材に、アルミニウム材の表面から厚み方向に延びる大孔径部用の連通孔が形成され、陽極酸化アルミニウム材（1B）が得られる。

[0083] 本発明の第二の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る第二陽極酸化工程（B）は、陽極酸化アルミニウム材（1B）を陽極酸化することにより、陽極酸化アルミニウム材（1B）の大孔径部の連通孔の端部に、大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（2）を得る工程である。

[0084] 第二陽極酸化工程（B）において、アルミニウム材を陽極酸化するときの陽極酸化条件は、得ようとする微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部の連通孔の

大孔径部狭小部に応じて、適宜選択され、目的とする微粒子捕捉用ろ過膜中の大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部が形成されるように、印加する電圧、通電する電流、印加時間、電解液の種類等が適宜選択される。第二陽極酸化工程（B）における陽極酸化条件としては、例えば、0.5～30質量％濃度のシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、硫酸又はそれらの混酸水溶液等の電解液中、20～200Vの条件が挙げられる。このとき、一定電圧で行う方式であっても、一定電流で行う方式であっても、電圧及び電流の両方を変化させる方式であってもよい。

[0085] 第二陽極酸化工程（B）において、陽極酸化によりアルミニウム材に形成させる大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部としては、大孔径部用の連通孔の大孔径用狭小部の孔径が、好ましくは20～200nm、特に好ましくは30～200nmであり、大孔径用狭小部の平均孔径が、好ましくは20～200nm、特に好ましくは30～200nmであり、大孔径用狭小部が形成される部分の厚みが、好ましくは500nm～20μm、特に好ましくは500nm～10μmである。

[0086] そして、第二陽極酸化工程（B）を行うことにより、大孔径部の連通孔の端部から厚み方向に、大孔径部狭小部が形成され、陽極酸化アルミニウム材（2）が得られる。

[0087] 本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法と、本発明の第二の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法とは、第三陽極酸化工程以降は、同様であるので、一緒に説明する。

[0088] 本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法及び本発明の第二の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る第三陽極酸化工程は、陽極酸化アルミニウム材（2）を陽極酸化することにより、陽極酸化アルミニウム材（2）に中間孔部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（3）を得る工程である。なお、中間孔部用の連通孔とは、焼成工程までを経て得られる微粒子捕捉用ろ過膜中の中間孔部の連通孔になる連通孔のことである。

- [0089] 第三陽極酸化工程において、陽極酸化アルミニウム材（２）を陽極酸化するときの陽極酸化条件は、得ようとする微粒子捕捉用ろ過膜中の中間孔部の連通孔に応じて、適宜選択され、目的とする中間孔部用の連通孔が形成されるように、印加する電圧、通電する電流、印加時間、電解液の種類等が適宜選択される。第三陽極酸化工程における陽極酸化条件としては、大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より径が小さい連通孔が形成される条件であればよく、例えば、０．５～３０質量％濃度のシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、硫酸又はそれらの混酸水溶液等の電解液中、２０～２００Ｖ、好ましくは第二陽極酸化条件の電圧よりも低い電圧との条件が挙げられる。このとき、一定電圧で行う方式であっても、一定電流で行う方式であっても、電圧及び電流の両方を変化させる方式であってもよい。
- [0090] 第三陽極酸化工程において、陽極酸化により陽極酸化アルミニウム材（２）に形成させる中間孔部用の連通孔としては、中間孔部用の連通孔の孔径が、好ましくは１０～１００ｎｍ、特に好ましくは２０～１００ｎｍであり、中間孔部に対応する部分の厚みが、好ましくは５０～１０００ｎｍ、特に好ましくは５０～８００ｎｍである。
- [0091] そして、第三陽極酸化工程を行うことにより、陽極酸化アルミニウム材（２）内の大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部の端部から厚み方向に、大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より孔径が小さい連通孔が形成されて、陽極酸化アルミニウム材（２）に、陽極酸化アルミニウム材（２）の大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部の端部から厚み方向に延びる中間孔部用の連通孔が形成され、陽極酸化アルミニウム材（３）が得られる。
- [0092] 本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法及び本発明の第二の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る第四陽極酸化工程は、陽極酸化アルミニウム材（３）を陽極酸化することにより、陽極酸化アルミニウム材（３）に小孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（４）を得る工程である。なお、小孔径部用の連通孔とは、焼成工程までを経て得られる微粒子捕捉用ろ過膜中の小孔径部の連通孔になる連通孔のことである。

。

[0093] 第四陽極酸化工程において、陽極酸化アルミニウム材（３）を陽極酸化するときの陽極酸化条件は、得ようとする微粒子捕捉用ろ過膜中の小孔径部の連通孔に応じて、適宜選択され、目的とする小孔径部用の連通孔が形成されるように、印加する電圧、通電する電流、印加時間、電解液の種類等が適宜選択される。第四陽極酸化工程における陽極酸化条件としては、平均孔径が4～20 nm、好ましくは8～20 nm、特に好ましくは9～15 nm、より好ましくは9～12 nmであり、厚さ方向に400 nm以上、好ましくは400～1000 nm、特に好ましくは400～700 nm連通する連通孔が形成される条件であればよく、例えば、硫酸水溶液電解液中、5～30 Vの条件が挙げられる。このとき、一定電圧で行う方式であっても、一定電流で行う方式であっても、電圧及び電流の両方を変化させる方式であってもよい。

[0094] 第四陽極酸化工程では、陽極酸化により陽極酸化アルミニウム材（３）に、平均孔径が4～20 nm、好ましくは8～20 nm、特に好ましくは9～15 nm、より好ましくは9～12 nmの小孔径部用の連通孔を、厚さ方向に400 nm以上、好ましくは400～1000 nm、特に好ましくは400～700 nm形成させる。小孔径部用の連通孔の平均孔径が上記範囲にあることにより、直接検鏡法に用いられる微粒子捕捉用ろ過膜として、優れた性能を発揮する微粒子捕捉用ろ過膜が得られる。また、小孔径部に対応する部分の厚みが400 nm以上であることにより、剥離工程を行い得られる陽極酸化部分の小孔径部に対応する部分の連通孔の破損が少なくなる。また、小孔径部に対応する部分の厚みが1000 nm以下であることが、被処理水の通液時に、圧力損失による透過流量が低くなり過ぎない微粒子捕捉用ろ過膜が得られる点で好ましい。

[0095] 第四陽極酸化工程において、陽極酸化により陽極酸化アルミニウム材（３）に形成させる小孔径部用の連通孔としては、小孔径部に対応する部分全体の連通孔の平均孔径が、4～20 nm、好ましくは8～20 nm、特に好ま

しくは9～15 nm、より好ましくは9～12 nmであり、小孔径部用の連通孔の孔径分布における相対標準偏差は、好ましくは40%以下、特に好ましくは35%以下であり、断面のSEM画像における小孔径部に対応する部分中の連通孔の存在割合（面積割合）は、好ましくは10～60%、特に好ましくは20～50%である。

[0096] そして、第四陽極酸化工程を行うことにより、陽極酸化アルミニウム材（3）内の中間孔部用の連通孔の端部から厚み方向に、中間孔部用の連通孔より孔径が小さい連通孔が形成されて、陽極酸化アルミニウム材（3）に、陽極酸化アルミニウム材（3）の中間孔部用の連通孔の端部から厚み方向に延びる小孔径部用の連通孔が形成され、陽極酸化アルミニウム材（4）が得られる。

[0097] 第一陽極酸化工程、第二陽極酸化工程、第三陽極酸化工程及び第四陽極酸化工程では、得ようとする微粒子捕捉用ろ過膜中の小孔径部、中間孔部及び大孔径部の各連通孔並びに大孔径部狭小部の形状に応じて、目的とする形状の小孔径部、中間孔部及び大孔径部の各連通孔並びに大孔径部狭小部が形成されるように、第一陽極酸化工程、第二陽極酸化工程、第三陽極酸化工程及び第四陽極酸化工程での各陽極酸化条件、つまり、印加する電圧、通電する電流、印加時間、電解液の種類等をそれぞれ調節する。

[0098] また、第一陽極酸化工程から第四陽極酸化工程までで、連通孔が形成されている部分の全厚みが、50 μm 以下、好ましくは20～50 μm 、特に好ましくは20～45 μm となるように、第一陽極酸化工程、第二陽極酸化工程、第三陽極酸化工程及び第四陽極酸化工程での各陽極酸化条件を調節する。第一陽極酸化工程から第四陽極酸化工程までで、連通孔が形成されている部分の全厚みが上記範囲にあることにより、焼成工程で陽極酸化部分を焼成するときに、陽極酸化部分の破損が少なくなる。

[0099] 本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法及び本発明の第二の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る剥離及びエッチング工程は、陽極酸化アルミニウム材（4）から陽極酸化された部分を剥離し、次いで、剥

離された部分の表面をエッチング処理して、陽極酸化部分を得る工程である。

- [0100] 剥離及びエッチング工程において、陽極酸化アルミニウム材（４）から陽極酸化された部分を剥離する方法としては、特に制限されないが、例えば、溶液浸漬、逆電流法、電解研磨等が挙げられる。溶液浸漬は、陽極酸化アルミニウム材（４）を硫酸銅水溶液や塩酸等に浸漬することにより行われ、剥離に長時間を要するものの、物理的なダメージが少ない方法である。逆電流法は、陽極酸化時の電流を逆に流すことにより行われ、速やかに陽極酸化アルミニウム材（４）から陽極酸化部分を剥離することができる方法である。電解研磨は、陽極酸化アルミニウム材（４）を、過塩素酸含有エタノール溶液、過塩素酸含有ジアセトン溶液中で、電圧印加することにより行われ、速やかに陽極酸化アルミニウム材（４）から陽極酸化部分を剥離することができる方法である。
- [0101] 剥離及びエッチング工程において、剥離された陽極酸化部分の表面をエッチング処理する方法としては、特に制限されないが、例えば、シュウ酸、リン酸、クロム酸、硫酸、アルカリ水溶液などの溶液中に浸漬する方法、等が挙げられる。
- [0102] そして、エッチング処理を行うことにより、アルミニウム材から剥離された部分の表面がエッチングされて、大孔径部用の連通孔と大孔径部狭小部、中間孔部用の連通孔及び小孔径部用の連通孔が形成され、それらにより貫通している貫通膜である陽極酸化部分が得られる。
- [0103] 本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法及び本発明の第二の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係る焼成工程は、陽極酸化部分を焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜を得る工程である。
- [0104] 焼成工程において、陽極酸化部分を焼成するときの焼成温度は、８００～１２００℃、好ましくは８００～１０００℃である。また、焼成工程において、陽極酸化部分を焼成するときの焼成時間は、好ましくは１０時間以下、特に好ましくは１～５時間である。また、焼成工程において、陽極酸化部分

を焼成するときの焼成雰囲気は、空気、酸素ガス等の酸化性雰囲気である。

[0105] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の連通孔は、大孔径部から小孔径部まで、陽極酸化により形成されたものなので、つまり、陽極酸化で、先ず、アルミニウム材に大孔径部用の連通孔を形成させ、次いで、大孔径部用の連通孔の端に大孔径部狭小部を形成させ、次いで、その大孔径部用の連通孔の端部から中間孔部用の連通孔を形成させ、次いで、その中間孔部用の連通孔の端部から小孔径部用の連通孔を形成させるという順で、形成されたものなので、ろ過膜の一方の表面側から他方の表面側までの連通孔の全てが繋がっている。

[0106] 本発明の微粒子捕捉用ろ過膜では、測定対象液を通液するときの差圧を小さくするために、他方に表面側に、孔径が大きい大孔径部の連通孔を設けている。ここで、もし、微粒子捕捉用ろ過膜に、大孔径部の連通孔が、中間孔部側に大孔径部狭小部を有さず、中間孔部の連通孔が、大孔径部の連通孔の孔径が大きい部分に、直接繋がっているとすると、中間孔部の連通孔と大孔径部の連通孔との孔径差が大き過ぎるので、測定対象液が中間孔部の連通孔から、大孔径部の連通孔に抜けるときの圧力変化が大きくなり過ぎる。そのため、中間孔部の連通孔内で整流されてきた測定対象液が、中間孔部の連通孔から抜けた直後の大孔径部の連通孔の部分で乱流となってしまう、大孔径部の連通孔の孔径を大きくしても、却って、圧損が大きくなってしまう可能性がある。また、測定対象液が中間孔部の連通孔から大孔径部の連通孔に抜けるときの衝撃で、微粒子捕捉用ろ過膜が破損するおそれがある。

[0107] それに対して、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜では、測定対象液を通液するときの差圧を小さくするために、他方の表面側に、孔径が大きい大孔径部の連通孔を設け、且つ、大孔径部の連通孔が、中間孔部側に大孔径部狭小部を有している。そして、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜では、中間孔部の連通孔が繋がっているのが、大孔径部の連通孔のうち、大孔径部狭小部の近傍且つ大孔径部狭小部より開口側の部分から開口までの連通孔に比べ、孔径が小さい大孔径部狭小部である。そのため、中間孔部の連通孔が、孔径が大きい大孔径部の連通孔の部分に直接繋がる場合に比べ、測定対象液が中間孔部の連

通孔から大孔径部狭小部に抜けるときの圧力変化が少ない。このことにより、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜では、中間孔部の連通孔内で整流されてきた測定対象液が、中間孔部の連通孔から大孔径部狭小部に抜けるときに乱流になり難い又はその度合を小さくできるので、圧損を小さくすることができる。また、測定対象液が中間孔部の連通孔から抜けるときの衝撃を小さくできるので、微粒子捕捉用ろ過膜が破損し難い。

[0108] また、図13に示す微粒子捕捉用ろ過膜では、一部分に、小孔径部の連通孔の形成方向が揃っておらず、扇形に広がるように連通孔が形成されている部分がある。このような連通孔が扇形に形成されている部分があると、測定対象液を連通孔に正常に透過させることができないということや、連通孔が扇形に形成されている部分が、エッチング後の膜表面の盛り上がり部分になってしまうことがあった。それに対して、本発明の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法では、小孔径部の連通孔の形成方向を、厚み方向に揃えることができるので、厚み方向に平行な面で切った断面において、全連通孔の形成方向が揃っている小孔径部を形成させることができる。

[0109] また、電解液としてシュウ酸水溶液を用いたのでは、陽極酸化によりアルミニウム材に100nm以上と孔径が大きい連通孔を形成させることは難しく、100nm以上の連通孔を形成させるためには、電解液としてリン酸水溶液を用いる必要がある。ところが、電解液にリン酸水溶液を用いて大孔径部の連通孔を形成させた後に、電解液をシュウ酸水溶液に代えて、陽極酸化により大孔径部狭小部を形成させようとしても、あるいは、電解液にリン酸水溶液を用いて大孔径部の連通孔及び大孔径部狭小部を形成させた後に、電解液をシュウ酸水溶液に代えて、陽極酸化により中間孔部の連通孔を形成させようとしても、シュウ酸水溶液への電解液の置換が行われ難いため、それ以降の陽極酸化が行えない。それに対して、本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法では、孔径が100nm以上と孔径が大きな大孔径部の連通孔を、電解液にシュウ酸水溶液を用いる陽極酸化で行った後、シュウ酸水溶液を用いる孔径拡大処理により形成させることにより、上記のような

リン酸水溶液からシュウ酸水溶液への置換不良による問題が生じず、電解液にシュウ酸水溶液を用いて大孔径部狭小部を形成させる第二陽極酸化工程（A）を良好に行うことができる。

[0110] 本発明の多孔質膜は、アルミニウム材の陽極酸化により連通孔を形成させて得られる多孔質膜であって、

多孔質膜の一方の面に開口する連通孔が形成されている小孔径部と、

該小孔径部の連通孔が繋がり且つ径が該小孔径部の連通孔の径より大きい連通孔が形成されている中間孔部と、

該中間孔部の連通孔が繋がり、径が該中間孔部の連通孔の径より大きく、且つ、多孔質膜の他方の面に開口する連通孔が形成されている大孔径部と、を有し、

該小孔径部には、多孔質膜の一方の表面から少なくとも400nmの位置まで、平均孔径が4～20nmの連通孔が形成されており、

多孔質膜の総膜厚が50μm以下であり、

該大孔径部の連通孔は、中間孔部側に大孔径部狭小部を有すること、を特徴とする多孔質膜である。

[0111] 本発明の多孔質膜に係るアルミニウム材、陽極酸化、連通孔、小孔径部、中間孔部、大孔径部及び大孔径部狭小部は、前記本発明の微粒子捕捉用ろ過膜に係るアルミニウム材、陽極酸化、連通孔、小孔径部、中間孔部、大孔径部及び大孔径部狭小部と同様である。

[0112] 本発明の多孔質膜の用途としては、前記微粒子捕捉用ろ過膜以外に、酵素電極等で酵素を固定するための酵素担体や、炭素材料、半導体配線の鋳型や、溶媒又は溶剤を極微量ずつ添加するための添加フィルターなどが挙げられる。

[0113] 本発明の第一の形態の多孔質膜の製造方法は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、該アルミニウム材に大孔径部用の連通孔の前駆連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（1A）を得る第一陽極酸化工程（A）と、

該陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）をシュウ酸水溶液、クロム酸水溶液、リン酸水溶液、硫酸水溶液若しくはこれらの混酸水溶液又はアルカリ水溶液のいずれかの水溶液中に浸漬することにより、該前駆連通孔の径を拡大して、大孔径部用の連通孔を形成させる孔径拡大処理と、

該孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）を陽極酸化することにより、該孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）の該大孔径部用の連通孔の端部に、径が該大孔径部用の連通孔より小さい大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（２）を得る第二陽極酸化工程（Ａ）と、

該陽極酸化アルミニウム材（２）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（２）に、該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部に繋がり且つ径が該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より小さい中間孔部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（３）を得る第三陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（３）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（３）に、該中間孔部用の連通孔に繋がり且つ径が該中間孔部用の連通孔より小さい小孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（４）を得る第四陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（４）から陽極酸化された部分を剥離し、次いで、剥離した部分をエッチング処理して、陽極酸化部分を得る剥離及びエッチング工程と、

該陽極酸化部分を８００～１２００℃で焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜を得る焼成工程と、

を有し、

該第四陽極酸化工程で、平均孔径が４～２０ｎｍの連通孔を、厚さ方向に４００ｎｍ以上形成させること、

及び該第一陽極酸化工程から該第四陽極酸化工程までで、陽極酸化により連通孔を形成させる部分の全厚みが５０μｍ以下であること、

を特徴とする多孔質膜の製造方法である。

[0114] また、本発明の第二の形態の多孔質膜の製造方法は、アルミニウム材を陽極酸化することにより、該アルミニウム材に大孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（１Ｂ）を得る第一陽極酸化工程（Ｂ）と、

該陽極酸化アルミニウム材（１Ｂ）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（１Ｂ）の該大孔径部用の連通孔の端部に、径が該大孔径部用の連通孔より小さい大孔径部狭小部を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（２）を得る第二陽極酸化工程（Ｂ）と、

該陽極酸化アルミニウム材（２）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（２）に、該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部に繋がり且つ径が該大孔径部用の連通孔の大孔径部狭小部より小さい中間孔部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（３）を得る第三陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（３）を陽極酸化することにより、該陽極酸化アルミニウム材（３）に、該中間孔部用の連通孔に繋がり且つ径が該中間孔部用の連通孔より小さい小孔径部用の連通孔を形成させて、陽極酸化アルミニウム材（４）を得る第四陽極酸化工程と、

該陽極酸化アルミニウム材（４）から陽極酸化された部分を剥離し、次いで、剥離した部分をエッチング処理して、陽極酸化部分を得る剥離及びエッチング工程と、

該陽極酸化部分を８００～１２００℃で焼成することにより、微粒子捕捉用ろ過膜を得る焼成工程と、

を有し、

該第四陽極酸化工程で、平均孔径が４～２０ｎｍの連通孔を、厚さ方向に４００ｎｍ以上形成させること、

及び該第一陽極酸化工程から該第四陽極酸化工程までで、陽極酸化により連通孔を形成させる部分の全厚みが５０μｍ以下であること、

を特徴とする多孔質膜の製造方法である。

[0115] 本発明の第一の形態の多孔質膜の製造方法に係るアルミニウム材、陽極酸化、大孔径部用の連通孔の前駆連通孔、陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）、第一陽極酸化工程（Ａ）、大孔径部用の連通孔、孔径拡大処理、孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）、大孔径部狭小部、陽極酸化アルミニウム材（２）、第二陽極酸化工程（Ａ）、中間孔部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（３）、第三陽極酸化工程、小孔径部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（４）、第四陽極酸化工程、剥離及びエッチング工程、焼成工程は、本発明の第一の形態の微粒子捕捉用ろ過膜の製造方法に係るアルミニウム材、陽極酸化、大孔径部用の連通孔の前駆連通孔、陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）、第一陽極酸化工程（Ａ）、大孔径部用の連通孔、孔径拡大処理、孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（１Ａ）、大孔径部狭小部、陽極酸化アルミニウム材（２）、第二陽極酸化工程（Ａ）、中間孔部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（３）、第三陽極酸化工程、小孔径部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（４）、第四陽極酸化工程、剥離及びエッチング工程、焼成工程と、同様である。

[0116] また、本発明の第二の形態の多孔質膜の製造方法に係るアルミニウム材、陽極酸化、大孔径部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（１Ｂ）、第一陽極酸化工程（Ｂ）、大孔径部狭小部、陽極酸化アルミニウム材（２）、第二陽極酸化工程（Ｂ）、中間孔部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（３）、第三陽極酸化工程、小孔径部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（４）、第四陽極酸化工程、剥離及びエッチング工程、焼成工程は、本発明の第二の形態の微粒子捕捉膜の製造方法に係るアルミニウム材、陽極酸化、大孔径部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（１Ｂ）、第一陽極酸化工程（Ｂ）、大孔径部狭小部、陽極酸化アルミニウム材（２）、第二陽極酸化工程（Ｂ）、中間孔部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（３）、第三陽極酸化工程、小孔径部用の連通孔、陽極酸化アルミニウム材（４）、第四陽極酸化工程、剥離及びエッチング工程、焼成工程と、同様である。

[0117] 本発明の多孔質膜の製造方法は、前記微粒子捕捉用ろ過膜の製造の他に、

酵素電極等で酵素を固定するための酵素担体、炭素材料、半導体配線の鋳型、溶媒又は溶剤を極微量ずつ添加するための添加フィルターなどに用いられる多孔質膜の製造や、塗装を剥がれ難くするため表面加工して、下地材の表面に多孔質膜を形成するために用いられる。

実施例

[0118] 以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。

[0119] (実施例 1)

・微粒子捕捉用ろ過膜の製造

＜陽極酸化用のアルミニウム板材の準備＞

純度 98.5 質量%のアルミニウム板材を 5 枚用意した。次いで、アルミニウム板材を、アセトン中で、30 分間超音波照射し、20 質量%過塩素酸含有エタノール溶液中、20 V、15 分間の条件で電解研磨し、陽極酸化用のアルミニウム板材を準備した。

＜第一陽極酸化工程＞

上記で得た陽極酸化用のアルミニウム板材を、1.8 質量%シュウ酸水溶液を電解液とし、浴温 5℃で 100 V の一定電圧下で、陽極酸化を行った。

＜第二陽極酸化工程＞

上記で得た陽極酸化用のアルミニウム板材を、1.8 質量%シュウ酸水溶液を電解液とし、浴温 5℃で 75 V の一定電圧下で、陽極酸化を行った。

＜第三陽極酸化工程＞

次いで、1.8 質量%シュウ酸水溶液を電解液とし、浴温 5℃で電圧を徐々に低下させて、5 分間陽極酸化を行った。

＜第四陽極酸化工程＞

次いで、20 質量%硫酸水溶液中、浴温 5℃で電圧を徐々に低下させて、最終的に電圧 9.5 V で、10 分間陽極酸化を行った。

＜剥離及びエッチング工程＞

次いで、電解研磨にて、陽極酸化部分を剥離させた。次いで、得られた陽

極酸化部分を超純水で洗浄後、20質量%硫酸水溶液に浸漬して、表面をエッチングし、貫通膜にした。次いで、超純水で洗浄した。

<焼成工程>

次いで、1000℃、大気雰囲気下で焼成を行い、微粒子捕捉用ろ過膜を得た。

[0120] ・微粒子捕捉用ろ過膜の構造の分析

得られた微粒子捕捉用ろ過膜の断面及び小孔径部側の表面を走査型電子顕微鏡にて観察し、得られるSEM画像より、構造を求めた。また、得られた断面のSEM画像を図10に、表面のSEM画像を図11及び図12に示す。

<小孔径部>

小孔径部の厚みは790nmであった。また、小孔径部の表面、300nm、700nm位置の平均孔径は、それぞれ、10nm、10nm、10nmであった。また、小孔径部全体の連通孔の平均孔径は10nmであった。また、連通孔の孔径分布における相対標準偏差は21%であった。また、小孔径部の連通孔の開口の開口率は28%であった。また、小孔径部中の連通孔の存在割合は42%であった。

<中間孔部>

中間孔部の連通孔の孔径は9～43nmであった。なお、中間孔部の連通孔の孔径は、中間孔部の厚み方向の中間位置近傍の孔径である。中間孔部の連通孔の孔径については、以下、同様である。

<大孔径部狭小部>

大孔径部の連通孔の大孔径狭小部の平均孔径は60nmであった。

<大孔径部>

大孔径部の連通孔（大孔径部狭小部を除く部分）の平均孔径は66nmであった。また、任意に大孔径部の連通孔を21個抽出して観察したところ、19個の連通孔に、狭小部分があることを確認した。

<ろ過膜の総膜厚>

ろ過膜の総膜厚は38 μm であった。

[0121] (実施例2)

実施例1と同様に第一陽極酸化工程を行った。次いで、第一陽極酸化工程を行い得られた陽極酸化アルミニウム材を、1.8質量%シュウ酸水溶液中に4時間浸漬させて、孔径拡大処理を行った。次いで、得られた孔径拡大処理を行った陽極酸化アルミニウム材を用いて、実施例1と同様に第二陽極酸化工程を行った。次いで、実施例1と同様に第三陽極酸化工程以降を行い微粒子捕捉用ろ過膜を得た。

[0122] ・微粒子捕捉用ろ過膜の構造の分析

得られた微粒子捕捉用ろ過膜の断面及び小孔径部側の表面を走査型電子顕微鏡にて観察し、得られるSEM画像より、構造を求めた。

<小孔径部>

小孔径部の厚みは730 nmであった。また、小孔径部の表面、200 nm、400 nm位置の平均孔径は、それぞれ、10 nm、10 nm、10 nmであった。また、小孔径部全体の連通孔の平均孔径は10 nmであった。また、連通孔の孔径分布における相対標準偏差は26%であった。また、小孔径部の連通孔の開口の開口率は17%であった。また、小孔径部中の連通孔の存在割合は42%であった。

<中間孔部>

中間孔部の連通孔の孔径は13~48 nmであった。なお、中間孔部の連通孔の孔径は、中間孔部の厚み方向の中間位置近傍の孔径である。中間孔部の連通孔の孔径については、以下、同様である。

<大孔径部狭小部>

大孔径部の連通孔の大孔径狭小部の平均孔径は72 nmであった。

<大孔径部>

大孔径部の連通孔（大孔径部狭小部を除く部分）の平均孔径は99 nmであった。また、任意に大孔径部の連通孔を17個抽出して観察したところ、17個の連通孔に、狭小部分があることを確認した。

＜ろ過膜の総膜厚＞

ろ過膜の総膜厚は36 μm であった。

[0123] (比較例1)

実施例1と同様に第一陽極酸化工程～第三陽極酸化工程を行った。次いで、第三陽極酸化工程を行い得られた陽極酸化アルミニウム材を、1.8質量%シュウ酸水溶液中に4時間浸漬させて、孔径拡大処理を行った。次いで、得られた孔径拡大処理を行った陽極酸化アルミニウム材を用いて、実施例1と同様に第四陽極酸化工程を行った。次いで、実施例1と同様に剥離及びエッチング工程以降を行い微粒子捕捉用ろ過膜を得た。

[0124] ・微粒子捕捉用ろ過膜の構造の分析

得られた微粒子捕捉用ろ過膜の小孔径部側の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した。得られた断面のSEM画像を図13に、表面のSEM画像を図14及び図15に示す。これらより、微粒子捕捉用ろ過膜の表面には、凸部が生じていることが分かった。

[0125] (比較例2)

実施例1と同様に第一陽極酸化工程及び第二陽極酸化工程を行った。得られた陽極酸化アルミニウム板材を、1.8質量%シュウ酸水溶液を電解液とし、浴温5℃で7.5Vから2.5Vまで徐々に電圧を低下させ、更に、2.5Vの一定電圧で3分間陽極酸化を行った。次いで、第二陽極酸化工程を行い得られた陽極酸化アルミニウム材を、1.8質量%シュウ酸水溶液中に4時間浸漬させて、孔径拡大処理を行った。次いで、得られた孔径拡大処理を行った陽極酸化アルミニウム材を用いて、1.8質量%シュウ酸水溶液を電解液とし、浴温5℃で2.5Vの一定電圧で3分間陽極酸化を行った。次いで、実施例1と同様に第四陽極酸化工程を行った。次いで、実施例1と同様に剥離及びエッチング工程以降を行い微粒子捕捉用ろ過膜を得た。

[0126] ・微粒子捕捉用ろ過膜の構造の分析

得られた微粒子捕捉用ろ過膜の小孔径部側の表面を走査型電子顕微鏡にて観察した。得られた表面のSEM画像を図16に示す。これらより、微粒子

捕捉用ろ過膜の表面には、凸部が生じていることが分かった。

符号の説明

[0127]	1	微粒子捕捉用ろ過膜
	2	小孔径部
	3	中間孔部
	4	大孔径部
	5	ろ過膜の一方の表面
	6	ろ過膜の他方の表面
	7	小孔径部の連通孔の開口
	8	小孔径部の連通孔
	9	中間孔部の連通孔
	10	大孔径部の連通孔
	11	大孔径部の連通孔の開口
	12	壁、骨格部
	13	大孔径部狭小部
	21	被処理水
	22	処理水
	23	アルミニウム材
	24	対極材
	25	電解液
	26	直流電源
	29	陽極酸化アルミニウム材（1A）
	30	孔径拡大処理された陽極酸化アルミニウム材（1A）
	31	陽極酸化アルミニウム材（2）
	32	陽極酸化アルミニウム材（3）
	33	陽極酸化アルミニウム材（4）
	34	陽極酸化部分
	35	アルミニウム材部分

8 1	小孔径部用の連通孔
9 1	中間孔部用の連通孔
1 0 2	大孔径部用の連通孔の前駆連通孔
1 0 3	大孔径部用の連通孔
1 0 4	大孔径部狭小部
2 0 1	小孔径部に対応する部分
3 0 1	中間孔部に対応する部分
4 0 1	大孔径部に対応する部分